

Das erste gemischtvalente Erdalkalimetall-Tetraoxodihydroxo-Osmat(VI, VIII): $\text{Sr}_3(\text{OsO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

A. Tomaszewska und Hk. Müller-Buschbaum

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstr. 40–60, W-2300 Kiel (Deutschland)

(Eingegangen am 29. Oktober 1992)

Abstract

Single crystals of the hitherto unknown compound $\text{Sr}_3(\text{OsO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ were prepared in closed steel tubes under high pressure and investigated by single crystal X-ray determination. It crystallizes with triclinic symmetry, space group $C_i^1 \cdot P\bar{1}$, with $a = 5.7877$, $b = 10.407$, $c = 10.486$ Å, $\alpha = 107.83^\circ$, $\beta = 104.30^\circ$, $\gamma = 104.06^\circ$, $Z = 2$. $\text{OsO}_4(\text{OH})_2$ octahedra are occupied by osmium in the oxidation states Os^{6+} and Os^{8+} in a disordered manner. The crystal chemistry will be shown and the statistical distribution of the different valence states of osmium will be discussed with respect to calculations of the Coulomb term of lattice energy.

Zusammenfassung

Einkristalle der bisher unbekannten Verbindung $\text{Sr}_3(\text{OsO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden in geschlossenen Stahlampullen unter erhöhtem Druck dargestellt und röntgenographisch untersucht. Die Verbindung kristallisiert mit trikliner Symmetrie in der Raumgruppe $C_i^1 \cdot P\bar{1}$, mit $a = 5,7877$, $b = 10,407$, $c = 10,486$ Å, $\alpha = 107,83^\circ$, $\beta = 104,30^\circ$, $\gamma = 104,06^\circ$, $Z = 2$. $\text{OsO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaeder sind mit Osmium in den Oxidationsstufen Os^{6+} und Os^{8+} ungeordnet besetzt. Die Kristallchemie wird vorgestellt und die statistische Verteilung des verschieden valenten Osmiums mit Berechnungen des Coulombanteils der Gitterenergie diskutiert.

1. Einleitung

Bis zum heutigen Tage wurden eine Reihe von Oxoosmaten der Erdalkalimetalle dargestellt. Aufgeführt seien die Verbindungen der Zusammensetzung $A_2\text{MOsO}_6$ mit ($A \equiv \text{Ca, Sr, Ba}$) und ($M \equiv \text{Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Cr, In, Ga}$) [1], Ba_2OsO_5 , Ba_3OsO_6 [2], AOsO_3 ($A \equiv \text{Ca, Sr, Ba}$) [3, 4] sowie $\text{Ba}_{0.5}\text{OsO}_3$, $\text{Sr}_{0.5}\text{OsO}_3$ und $\text{Ca}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ [5]. Gemischtvalent tritt Osmium z.B. in den Defektpyrochloren auf, wie z.B. in der Verbindung $\text{Sr}_2\text{Os}_2\text{O}_{6.4 \pm 0.2}$ [6]. Neben den hier aufgeführten Erdalkalimetall-Oxoosmaten, die durch Feststoffreaktionen erhalten wurden, gibt es Alkali- und Erdalkalimetall-Oxohydroxo-Osmate(VI) und -(VIII), die im alkalischen Milieu aus wässriger Lösung zugänglich sind. Genannt seien die Verbindungen $\text{Cs}_2\text{OsO}_4(\text{OH})_2$, $\text{BaOsO}_4(\text{OH})_2$ [7], $\text{K}_2\text{OsO}_4(\text{OH})_2$ [7–9], $\text{Li}_2\text{OsO}_4(\text{OH})_2$ [10] und $\text{Rb}_2\text{OsO}_4(\text{OH})_2$ [9]. Diese Stoffe sind an Luft nicht sehr beständig und hydrolyseren in Wasser sofort [9]; in alkalischer Lösung hingegen sind sie stabil. Ferner kennt man die purpurfarbenen Tetrahydroxo-Oxoosmate(VI) der Alkalimetalle $\text{M}_2\text{OsO}_2(\text{OH})_4$ ($\text{M} = \text{Na, K, Cs, Rb}$) [8, 11–13]. Neben Oxo- und Oxohydroxo-Osmaten(VI) und -(VIII) sind auch kristallwasserhaltige Substanzen bekannt. Hier seien die Verbindungen $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [14], $\text{Na}_2(\text{OsO}_4(\text{OH})_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15] sowie die Erdalkalimetall-Oxoosmate $\text{BaOsO}_3(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 3$), $\text{SrOSO}_3(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$), $\text{CaOsO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16], $\text{Sr}(\text{OsO}_5(\text{H}_2\text{O})) \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ [17] und $\text{BaOsO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [18] genannt.

Bei Versuchen zur Darstellung neuer Erdalkalimetall-Oxoosmate wurde soeben ein neues wasserhaltiges Oxohydroxo-Osmat gefunden, über dessen Synthese und Aufbau der folgende Beitrag berichtet.

2. Darstellung von $\text{Sr}_3(\text{OsO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Einkristallen mit anschließender röntgenographischer Untersuchung

Die Darstellung von Einkristallen wasserhaltiger Oxoosmate(VIII) erfolgt in der Regel durch Fällung aus wässrigen Lösungen. Aus diesen lassen sich die Oxoosmate(VI) durch Reduktion mit Hilfe organischer Reagenzien gewinnen. Die hier untersuchten Kristalle

von $\text{Sr}_3(\text{OsO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden hingegen durch eine Feststoffreaktion erhalten. Hierzu wurde OsO_4 , $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [19] und Osmiumpulver im Verhältnis 4/1/1 innig vermenge, in eine Edelstahlampulle abgefüllt und mit Hilfe eines konischen Edelstahldeckels verschlossen. Die Metallampulle wurde in einem Röhrenautoklav in einem Außendruck von 150 bar Stickstoff ausgesetzt. Ein Autoklav dieser Art wurde schematisch von Juza und Haug [20] beschrieben. Der Röhrenautoklav wurde sodann mit 50 °C/h auf 500 °C aufgeheizt, 24 h bei dieser Temperatur gehalten und dann durch Abschalten des Ofens heruntergekühlt. In der Edelstahlampulle befand sich ein rot-braunes nicht homogenes Pulver, welches im Auflicht schwarz erscheinende Einkristalle enthielt. Beim Zerkleinern der Einkristalle zeigte sich, daß diese eine tiefrote Farbe aufwiesen. Die an Luft und in Wasser stabilen Einkristalle wurden mechanisch abgetrennt und mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) analytisch untersucht. Eine standardfreie Meßtechnik ergab ein Verhältnis von $\text{Sr}:\text{Os} = 1,5:1$, welches dem röntgenographisch ermitteltem entspricht. Ein phasenreines Produkt ließ sich bis jetzt unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht erhalten [21].

Mit Weissenbergaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten und Reflexintensitäten bestimmt. Diese sind mit den Meßbedingungen in Tabelle 1 zusammengefaßt. Mit dem Programm SHELXS-86 [22] wurden die Atomlagen ermittelt und mit dem Programm SHELX-76 [23] die Verfeinerung der Parameter durchgeführt. Die endgültigen Werte gibt Tabelle 2 wieder. Mit diesen Daten berechnen sich die in Tabelle 3 zusammengestellten wichtigsten interatomaren Abstände.

3. Beschreibung der Kristallstruktur mit Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{Sr}_3(\text{OsO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigt, daß Osmium oktaedrisch koordiniert ist. Die umgebenden Nachbarn sind 4 O^{2-} - und 2 OH^- -Ionen, so daß künftig die Polyeder um Osmium mit $\text{OsO}_4(\text{OH})_2$ beschrieben werden. Die Existenz von OH^- -Gruppen wird spektroskopischen Messungen entnommen [21]. Es bestand jedoch das Problem, die zwei OH^- -Gruppen bestimmten Oktaederpositionen zuzuordnen. Wie die Literatur [9, 10, 13, 15] aufzeigt, sind die Abstände $\text{Os}-\text{OH}^-$ gegenüber den Abständen $\text{Os}-\text{O}^{2-}$ deutlich länger. Dies ist, wie Tabelle 3 zeigt, auch hier der Fall. Abbildung 1 ist zu entnehmen, daß die Hydroxylgruppen somit in *cis*-Position am Oktaeder stehen. Die strukturell günstigen Lagen für die H-Atome wurden mit dem Programm SHELX-76 ermittelt,

TABELLE 1. Kristallographische Daten und Meßbedingungen für $\text{Sr}_3(\text{OsO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit Standardabweichungen in Klammern

Raumgruppe	$C_i^1 \cdot P\bar{1}$
Kristallgestalt	Stäbchen $0,3 \times 0,2 \times 0,2$ mm
Gitterkonstanten (\AA)	$a = 5,787(5)$ $b = 10,407(9)$ $c = 10,486(9)$ $\alpha = 107,83(5)^\circ$ $\beta = 104,30(3)^\circ$ $\gamma = 104,06(5)^\circ$
Zellvolumen (\AA^3)	546,7
Zahl d. Formeleinheiten	$Z = 2$
Diffraktometer	4-Kreis, Philips PW 1100
Strahlung/Monochromator	Mo $\text{K}\alpha/\text{Graphit}$, eben
Korrekturen	Polarisations- und Lorentzfaktor
2 θ -Bereich ($^\circ$)	5–75
Meßmodus	Learned Profile
Meßzeit/Schritt (s)	1,5–4,0
Gemessene Reflexe	11510
Symmetrieeinabhängige Reflexe	5181 ($F_o > 3\sigma(F_o)$)
verfeinerte Parameter	73
(isotrop)	
Gütefaktor für isotrope Temperaturfaktoren	$R = 0,082$
verfeinerte Parameter (anisotrop)	163
Gütefaktor für anisotrope Temperaturfaktoren	$R = 0,056$

TABELLE 2. Parameter für $\text{Sr}_3(\text{OsO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe $C_i^1 \cdot P\bar{1}$ besetzen alle Atome die Punktlage 2*i*

Atom	x	y	z	B (\AA^2)
Os1	0,3190(0)	0,4562(0)	0,2425(0)	0,34(1)
Os2	0,5245(1)	0,9724(0)	0,2534(0)	0,48(1)
Sr1	0,6822(3)	0,2508(2)	0,1382(2)	0,70(2)
Sr2	0,1984(3)	0,1505(1)	0,4330(1)	0,63(2)
Sr3	0,1179(3)	0,3243(2)	0,8754(2)	0,97(2)
(H)O1	0,334(1)	0,558(1)	0,648(1)	0,69(7)
O2	0,498(1)	0,518(1)	0,867(1)	0,84(7)
O3	0,973(1)	0,542(1)	0,871(1)	0,88(7)
O4	0,807(1)	0,640(1)	0,664(1)	0,88(7)
(H)O5	0,149(1)	0,946(1)	0,805(1)	0,82(7)
(H)O6	0,780(1)	0,761(1)	0,915(1)	0,87(7)
O7	0,360(1)	0,967(1)	0,083(1)	1,03(7)
(H ₂)O8	0,038(1)	0,307(1)	0,609(1)	1,00(7)
O9	0,583(1)	0,362(1)	0,632(1)	1,15(7)
O10	0,576(1)	0,161(1)	0,351(1)	1,16(7)
O11	0,255(1)	0,905(1)	0,300(1)	1,08(7)
O12	0,766(1)	0,949(1)	0,379(1)	1,27(7)
(H)O13	0,473(1)	0,759(1)	0,124(1)	1,74(7)

sie beruhen verständlicherweise nicht auf verfeinerten Parametern. Es ist auch zu erkennen, daß die $\text{OsO}_4(\text{OH})_2$ -Polyeder nicht miteinander verknüpft sind und in Schichten parallel zu (110) liegen. Die *cis*-ständigen OH-Gruppen der $\text{OsO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaeder sind

TABELLE 3. Interatomare Abstände für $\text{Sr}_3(\text{OsO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit Standardabweichungen in Klammern

Os1-O4	1,763(11)	Sr1-O1	2,542(10)
Os1-O2	1,775(10)	Sr1-O6	2,559(7)
Os1-O9	1,798(9)	Sr1-O3	2,604(10)
Os1-O3	1,818(8)	Sr1-O7	2,611(9)
Os1-O1	2,119(8)	Sr1-O5	2,635(11)
Os1-O6	2,185(9)	Sr1-O13	2,635(11)
		Sr1-O10	2,813(12)
Os2-O7	1,780(10)	Sr1-O2	2,856(11)
Os2-O12	1,791(9)	Sr1-O4	2,870(7)
Os2-O11	1,794(9)	Sr1-O7	2,879(10)
Os2-O10	1,828(9)		
Os2-O13	2,118(9)		
Os2-O5	2,187(9)		
Sr2-O12	2,482(12)	Sr3-O11	2,567(7)
Sr2-O5	2,508(8)	Sr3-O6	2,604(12)
Sr2-O10	2,530(8)	Sr3-O3	2,610(11)
Sr2-O8	2,582(9)	Sr3-O2	2,639(9)
Sr2-O9	2,583(7)	Sr3-O8	2,659(11)
Sr2-O12	2,648(8)	Sr3-O13	2,712(8)
Sr2-O11	2,653(10)	Sr3-O2	2,736(8)
Sr2-O4	2,678(12)	Sr3-O3	2,841(10)

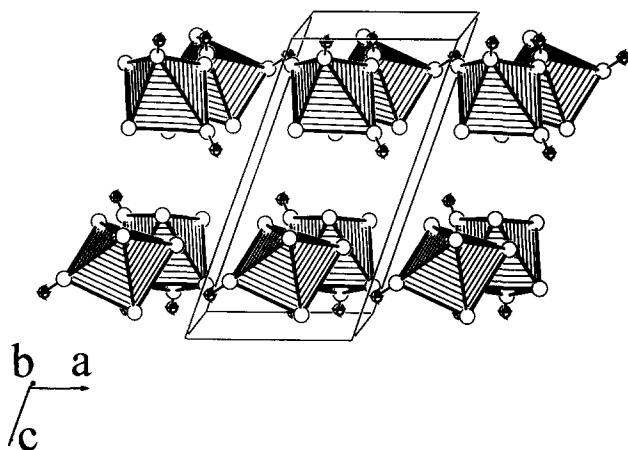


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Anordnung von $\text{OsO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaedern in $\text{Sr}_3(\text{OsO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Oktaeder um Os schraffiert, kleine offene Kugel = O^{2-} , kleine Kugel mit Segment = H^+ .

so angeordnet, daß sie jeweils versetzt zueinander stehen und in den Schichtzwischenraum zeigen.

Interessant ist auch die Koordination von Sr^{2+} , die in Abb. 2 wiedergegeben ist. Hier fällt besonders die Umgebung der Lage Sr(1) auf. Diese zeigt eine quadratische Fläche von O^{2-} , die von Sr^{2+} zentriert und von beiden Seiten durch zwei gegeneinander verdrehte O^{2-} -Dreiecke überkappt wird. Dieses Polyeder lässt sich auch als trigonales Antiprisma mit vier ergänzenden Nachbarn beschreiben. Die Lagen Sr(2) und Sr(3) sind durch 8 O^{2-} koordiniert. Diese Polyeder sind in Abb. 2 als verzerrte quadratische Antiprismen gezeichnet.

Abbildung 3 gibt die Verknüpfung der $\text{OsO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaeder durch Sr^{2+} unter Einbeziehung der Wassermoleküle wieder. Parallel zu (011) kommt es zur Ausbildung von ringförmigen Sr_6O_6 -Einheiten, wobei zwei O^{2-} von den Wassermolekülen gestellt werden. Innerhalb dieser Ringe gibt es die Polyederabfolge – $\text{SrO}_{10}-(\text{SrO}_8)_2-\text{SrO}_{10}-(\text{SrO}_8)_2$ –.

Die Bruttozusammensetzung $\text{Sr}_3(\text{OsO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ führt für Osmium zu einer Oxidationsstufe Os^{7+} . Diese ist jedoch sehr unwahrscheinlich, da die in der Literatur beschriebenen Oxoosmate der Oxidationsstufe +7 an Luft leicht hydrolyseren [1, 2, 26, 27] und einer Disproportionierung zu Os^{6+} und Os^{8+} unterliegen. Die in der Einleitung aufgeföhrten wasserhaltigen Oxoosmate liegen nie in der Oxidationsstufe Os^{7+} vor. Somit ist für die hier aufgeföndene Verbindung von einer gemischten Valenz Os^{6+} und Os^{8+} auszugehen. Mit Hilfe der vorgegebenen Symmetrie der $\text{OsO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaeder kann in Analogie zu den komplexchemisch untersuchten Oxoosmaten(VI) und -(VIII) auf die Ladung des oktaedrisch koordinierten Osmiums geschlossen werden [11, 15]. Liegt eine *cis*-Dioxogruppierung (C_{2v} -Symmetrie) vor, so zeigt nach den bisherigen Beobachtungen [11, 15] Osmium die Valenz Os^{8+} . Für eine *trans*-Dioxogruppierung (D_{4h} -Symmetrie) wird die Ladung Os^{6+} angenommen. Eine strenge Zuordnung der Dioxogruppen anhand der interatomaren Abstände ist innerhalb der Standardabweichung für $\text{Sr}_3(\text{OsO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nicht möglich. Es muß somit von einer statistischen Ladungsverteilung ausgegangen werden, die mit geordneten Besetzungen der Osmiumpositionen konkurriert. Es sind drei Metallverteilungen denkbar: (i) Os(1) ist mit Os^{8+} und Os(2) mit Os^{6+} besetzt. (ii) Die Ladungen auf beiden Osmiumlagen sind vertauscht. (iii) Os^{8+} und Os^{6+} sind statistisch verteilt, d.h. die mittlere Ladung beträgt Os^{7+} . Eine Möglichkeit zum Abschätzen solcher Ladungsverteilungen bietet die Berechnung des Coulombanteils der Gitterenergie [24, 25]. Entsprechende Rechnungen zeigen [21], daß Modell Nr. 3 die besten MAPLE-Werte liefert.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage IBM-RS6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [28, 29] bzw. mit dem Programm SHADE [30] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich technische Zusammenarbeit mbH., W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56776, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

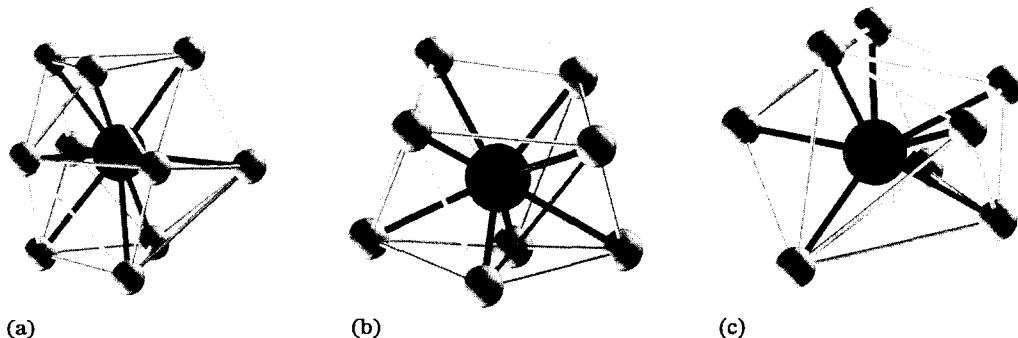


Abb. 2. Koordinationspolyeder um die Lagen (a) Sr(1), (b) Sr(2) und (c) Sr(3). Große Kugel = Sr^{2+} , kleine Kugel = O^{2-} .

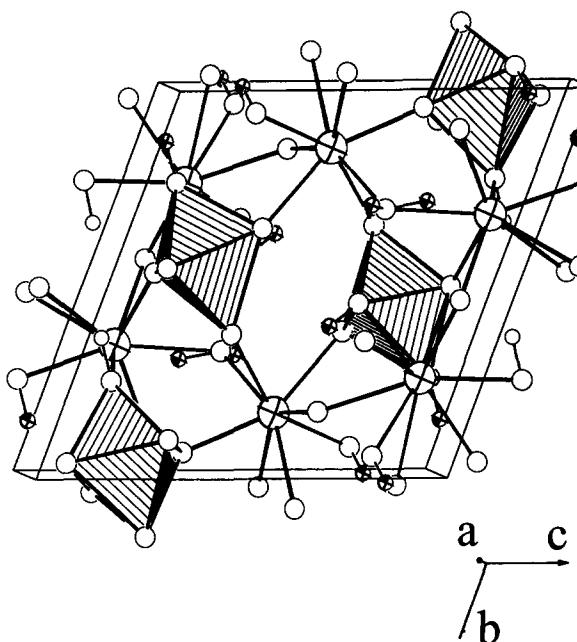


Abb. 3. Verknüpfung der $OsO_4(OH)_2$ -Oktaeder durch Sr^{2+} und H_2O . Oktaeder um Osmium = schraffiert. Große Kugel mit Kreuz = Sr^{2+} , kleine offene Kugel = O^{2-} , kleine Kugel mit Segment = H^+ .

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

Literatur

- 1 A. W. Sleight, J. Longo und R. Ward, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 245.
- 2 R. Scholder und G. Schatz, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 417.
- 3 R. F. Sarkozy und B. L. Chamberland, *Mater. Res. Bull.*, 8 (1973) 1351.
- 4 I. S. Shaplygin und V. B. Lazarev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 21 (1976) 1279.
- 5 A. W. Sleight, *Mater. Res. Bull.*, 9 (1974) 1177.
- 6 V. B. Lazarev und I. S. Shaplygin, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 24 (1979) 653.
- 7 E. Fritzmann und L. Tchugaev, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 172 (1938) 213.
- 8 W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. A*, (1964) 245.
- 9 H. C. Jewiss, W. Levason, M. Tajik, M. Webster und N. P. C. Walker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 199.
- 10 N. N. Nevskii, B. N. Ivanov-Emin, N. A. Nevskaya und N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 266 (1982) 628.
- 11 W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 211.
- 12 I. V. Lin'ko, B. N. Ivanov-Emin, A. K. Molodkin, L. D. Borzova, B. E. Zaitsev, N. U. Venskovskii und V. P. Dolganov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 23 (1978) 1181.
- 13 L. O. Avtomyan, V. G. Andrianov und M. A. Porai-Koshits, *Zh. Strukt. Khim.*, 3 (1962) 685.
- 14 M. A. Porai-Koshits, L. O. Atovmyan und V. G. Adrianov, *Zh. Strukt. Khim.*, 2 (1961) 743.
- 15 N. N. Nevskii, B. N. Ivanov-Emin, N. A. Nevskaya und N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 266 (1982) 1138.
- 16 J. C. Bayav, *Rev. Chim. Miner.*, 12 (1975) 24.
- 17 N. N. Nevskii, B. N. Ivanov-Emin, N. A. Nevskaya und N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 266 (1982) 347.
- 18 N. N. Nevskii, M. A. Porai-Koshits, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 266 (1982) 1123.
- 19 G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Band I, 1960, S. 828.
- 20 R. Juza und J. Haug, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 309 (1961) 276.
- 21 A. Tomaszewska, *Dissertation*, Universität Kiel 1993.
- 22 G. M. Sheldrick, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, 1986.
- 23 G. M. Sheldrick, *SHELX-Program for Crystal Structure Determination, Version 01.01*, 1976, Cambridge.
- 24 R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 52.
- 25 R. Hoppe, *Adv. Fluorine Chem.*, 6 (1970) 387.
- 26 W. Levason, M. Tajik und M. Webster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 1735.
- 27 T. Betz und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 524 (1985) 17.
- 28 C. K. Johnson, *Rep. ORNL-3794*, 1965 (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN).
- 29 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.
- 30 M. Rath, unveröffentlicht, Universität Kiel, 1992.